

PRODUCTION OF ELASTIC ELASTOMER

Patent number: JP4096916
Publication date: 1992-03-30
Inventor: UCHIDA YUJI; MORIYA TOSHIAKI; KUMAZAWA TSUTOMU
Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS
Classification:
- international: *B29C45/00; C08G18/08; C08J9/02; C08L75/04; B29C45/00; C08G18/00; C08J9/00; C08L75/00; (IPC1-7): B29C45/00; C08G18/08; C08J9/02; C08L75/04*
- european:
Application number: JP19900214311 19900815
Priority number(s): JP19900214311 19900815

Report a data error here

Abstract of JP4096916

PURPOSE: To continuously produce an elastic elastomer excellent in mold releasability and coating properties by carrying out reaction injection molding using an active hydrogen-containing composition containing a specific internal mold release agent in a specified proportion. **CONSTITUTION:** An ester group-containing condensate having ≤ 5 acid value is initially obtained by using 3-15mol 12-hydroxystearic acid and 1mol polyhydric alcohol and/or polyamine. (A) An organic polyisocyanate is then mixed with (B) an active hydrogen-containing composition containing the aforementioned ester group-containing condensate as an internal mold release agent in an amount of 0.5-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. total amount of a reaction mixture and then reacted in a hermetically sealed mold to afford the objective molded product. Furthermore, a substance such as a polyether polyol having a high equiv. wt. or a chain extender, etc., such as an aromatic diamine are preferably used as constituent components of the composition (B).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-96916

⑬ Int. Cl. 5

C 08 G 18/08
B 29 C 45/00
C 08 J 9/02
C 08 L 75/04
// C 08 L 75:04

識別記号

NGA
CFF
NGA

庁内整理番号

7602-4J
2111-4F
8927-4F
7602-4J
7602-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 弾性エラストマーの製造方法

⑯ 特 願 平2-214311

⑰ 出 願 平2(1990)8月15日

⑱ 発 明 者 内 田 雄 二 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者 守 屋 敏 明 神奈川県相模原市淵野辺4-24-2
⑱ 発 明 者 熊 沢 勉 神奈川県平塚市御殿3-18-15
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

弾性エラストマーの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 有機ポリイソシアナートと活性水素含有組成物を混合し、密閉された型の中で反応させ、弾性エラストマー成形品を製造する方法において、

活性水素含有組成物が、12-ヒドロキシステアリン酸3~15モルと、多価アルコールおよび／またはポリアミンとの総量1モルとから製造され、該生成物の酸価が5よりも小さいエステル基含有縮合物からなる内部離型剤を含み、該内部離型剤が反応混合物の全量100重量部に対して、0.5~30重量部の量で使用されることを特徴とする弾性エラストマーの製造方法。

2) 内部離型剤が、12-ヒドロキシステアリン酸と、62~2000の分子量を有するエーテル基を含んでいてもよいアルカンジオールとのエステル基含有縮合物からなることを特徴とする請求項1記載の弾性エラストマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、12-ヒドロキシステアリン酸を基質とするエステル基含有縮合物を内部離型剤とする反応射出成形法(以下、RIM法という)によるポリウレタンポリウレアおよび／またはポリウレア成形品の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ポリウレタン樹脂を成形する方法のひとつであるRIM法は自動車車体の外部部品およびその他の熱硬化樹脂成形物の製造方法として重要な製造方法である。

RIMは活性水素成分とポリイソシアナート成分との十分なる混合を行い、次いでこの混合物が、引き続き迅速に金型内で硬化成形される射出成形法で、いわゆる『ワンショット』による成形法である。

生成した成形物は一般に、金型内に20~30秒と非常に短い時間で滞留した後取り出される。該方法を実際に成形する場合、成形物が金型から容易

に離型されることが生産性の上からも重要である。これらの目的を達成するために種々の内部離型剤が開示されている。

これらの内部離型剤は、反応混合物中に添加され、その結果、得られる成形物は内部離型剤を含有していない場合と比べ、金型表面に対する接着性が弱くなる。

ポリウレタン成形に用いられる内部離型剤として、PCT国際出願US 84/00186 には、RIM法でポリウレタンエラストマーを製造するに際し、成形物品に離型性を与えるものとして、少なくとも1つのカルボン酸、磷酸あるいはホウ酸金属塩の総量1重量部に対して、一級アミノ基および／または二級アミノ基から選ばれた1種以上の活性水素含有物質の総量が、2重量部以上の割合になる混合物が使用されている。PCT国際出願US 84/00186 によれば、離型性の改善はなされるものの、塗装性能特に、1,1,1-トリクロロエタン溶剤洗浄で塗装はじき、密着性不良等の問題があった。それは、カルボン酸金属塩等金属塩の1,1,

しくそこなうことになる。

(発明が解決しようとする課題)

当分野における技術的課題は、上述した欠点を解決し、塗装性の良い、しかも成形物を連続的に生産出来る内部離型剤を用いたポリウレタン／ポリウレタおよび／またはポリウレタ成形品の製造法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、12-ヒドロキシステアリン酸を基質とするエステル基含有縮合物である内部離型剤を含有した活性水素含有組成物と有機ポリイソシアナートをRIM法によりワンショット系で処理し、優れた離型性と塗装性を有する弾性エラストマーを製造する方法に関する。

本発明は、

1) 有機ポリイソシアナートと活性水素含有組成物を混合し、密閉された型の中で反応させ、弾性エラストマー成形品を製造する方法において、

活性水素含有組成物が、12-ヒドロキシステアリン酸3～15モルと多価アルコールおよび／また

1-トリクロロエタンに対する溶解度が著しく低いために充分洗浄出来ない事に由来する。従って工業的には酸、アルカリ水を大量に使用する洗浄法が使われているが、洗浄、乾燥工程などの装置が大がかりになるという欠点があった。

特開昭61-91216には、0.8～1.4 g/cm³の平均密度を有するポリウレタンエラストマーを製造する際に内部離型剤として、3～15モルのリシノール酸と、1モルの一価あるいは多価アルコールから形成される平均分子量900～4500、酸価5以下、OH価12.5～125のエステル基含有縮合物が挙げられている。

しかしながら、リシノール酸を基質としたエステル基含有縮合物を使用すると、金型より成形品を取り出す際、ポリウレタン成形品の剛性が劣り変形を起こし易く、これは生産面での取り扱いが煩雑となり生産性を著しくそこなう結果となる。更に物性面では耐熱性が悪化するなどの欠点を持っていた。又、上記内部離型剤を使用すると成形品を取り出す際に臭いがあり、これは作業環境を著

はポリアミンとの総量1モルとから製造され、該生成物の酸価が5よりも小さいエステル基含有縮合物からなる内部離型剤を含み、該内部離型剤が反応混合物の全量100重量に対して0.5～30重量部の量で使用されることを特徴とする弾性エラストマーの製造方法、

2) 内部離型剤が、12-ヒドロキシステアリン酸と、62～2000の分子量を有するエーテル基を含んでいてもよいアルカンジオールとのエステル基含有縮合物からなることを特徴とする請求項1記載の弾性エラストマーの製造方法、である。

本発明で用いられる有機ポリイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、該物質とその同族体との混合物、これらのポリイソシアナートを活性水素基含有化合物と反応させたプレポリマー、カルボジイミド化により変性した変性イソシアナート、またはこれらのポリイソシアナート類の混合物などがある。

活性水素含有組成物として用いることができる

適当な物質は、比較的高い当量重量のものとして、ヒドロキシル、一級アミンあるいは二級アミン含有物質であり、それらは例えば2から8、好ましくは2から4のイソシアナート官能基と800～12000の分子量をもつポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルアミンまたはそれらの混合物である。

比較的低い当量重量のものとしては、鎖延長剤として使用され、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどの低分子ジオール、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール、アミノ化合物、あるいはこれらにアルキレンオキシドを付加させたポリオールなども用いられる。好ましくは芳香族ジアミンである。芳香族ジアミンの中でも特に好ましいものは、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼンとの混合物および1,1-ジメチル-4,6-ジメチルインゲンである。

ポリマーは触媒の存在下または非存在下のい

れでもつくりることができる。

ここで用いることができる触媒は例えば有機金属化合物、三級アミン、アルカリ金属アルコサイドあるいはそれらの混合物を含む。

所望によりメチレンクロライド、トリクロロモノフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素類、窒素などが発泡剤として用いられ、助剤として整泡剤、安定剤、着色剤などが必要に応じて使用される。これらの物質は、必要量を予め活性水素含有組成物に加えるか、あるいはポリイソシアナートとの反応時に加えてもよい。さらに、グラスファイバー、チタン酸カリウムウイスカーなどの充填剤が必要に応じて使用される。

(実施例)

本発明を実施例および比較例により詳細に説明する。尚、%および部は特記しない限り重量%および重量部を要す。

内部離型剤の製造例を次に示す。

製造例-1(内部離型剤-A)

リシノール酸2089部、1,6-ジヒドロキシヘキ

を180℃で40時間反応させた。

酸価=4.2mg KOH / g、ヒドロキシル数=33.0mg KOH / g、粘度=895cps / 25℃

以下の実施例および比較例において使用した成分は次のとおりである。

①内部離型剤-A、B、C(製造例1～3のそれぞれの内部離型剤)

②内部離型剤-D

ステアリン酸亜鉛、日本油脂社、商品名

ジnkステアレートCF-200

活性水素含有組成物として

③ポリエーテルポリオール-E

三井東圧化学社、商品名 EP-330N

ヒドロキシル数(OH価)が34で約85%のプロピレンオキシドを含み、そして約15%のエチレンオキシドを末端部に有するグリセリン始端ポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール

④末端アミンポリオール-F

Texaco社、商品名 Jeffamine D-2000

末端アミノ基を有する分子量約2000のポリエー

サン 118部および四酤酸チタン0.11部(50ppm)を特開昭 61-9126実施例-1の方法で縮合した。すなわち、上記成分を反応器に装入し、180℃に加熱し、生成した水を大気圧の下で4時間抜き出す。ついで圧力を徐々に15mmHgまで低下させ、そしてさらに反応水を抜き出す。少量の有機成分を含むすべての水をその後7.5時間にわたって留出させる。混合物をさらに1時間15mmHgに維持してから冷却する。生成したエステル基含有縮合物は
酸価=3.8mg KOH / g、ヒドロキシル数=36.5mg KOH / g、粘度=995cps / 25℃

製造例-2(内部離型剤-B)

12-ヒドロキシステアリン酸2103部と1,6-ジヒドロキシヘキサン 118部および四酤酸チタン 0.11部を上記内部離型剤-Aの方法で縮合させた。
酸価=2.7mg KOH / g、ヒドロキシル数=32.2mg KOH / g、粘度=1320cps / 25℃

製造例-3(内部離型剤-C)

12-ヒドロキシステアリン酸2130部と、PEG-400(ポリエチレングリコール分子量400) 400部

テルジアミン

⑤ 鎖延長剤 - C

Ethyl corp 社、商品名 エタキエア 100

1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノ
ベンゼンおよび1-メチル-3,5-ジエチル-2,
6-ジアミノベンゼンの約80:20の異性体混合物

⑥ 鎖延長剤 - H

5,7-ジアミノ-1,1,4,6-テトラメチルイン
ダン

⑦ 相溶化剤 - I

Texaco 社、商品名 Jeffamine D-400

末端アミノ基を有する分子量約 400 のポリエー
テルジアミン

⑧ 相溶化剤 - J

三井東圧化学社、商品名 AE-300

エチレンジアミンにプロピレンオキシドを付加
させたヒドロキシル数 750 のポリエーテルポリオ
ール

⑨ イソシアナート K

トリプロピレングリコールと4,4'-ジフェニル

メタンジイソシアナート (MDI) と反応させた
プレポリマー、

NCO% = 22.5%、粘度 800cps/25℃

⑩ イソシアナート L

Jeffamine D-2000 と 4,4'-ジフェニルメタン
ジイソシアナートと反応させたプレポリマー

NCO% = 22.2%、粘度 500cps/25℃

⑪ スズ触媒

三共有機社、商品名 スタン B L

ジブチルチンラウレート

⑫ アミン触媒

Air Product 社、商品名 DABCO 33LV

⑬ 塗料

primer Bee-Chemical 社、商品名

フレキセン 600 primer

top coat Bee-Chemical 社、商品名

フレキセン-105 (白)

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 2

活性水素含有組成物 E、F、G、H、I、J お
よび内部離型剤 A、B、C、D およびポリイソシ

アナート K を表-1 の組成で使用し、次の条件で
弾性エラストマーを作成した。

すなわち、ポリエーテルポリオールまたはポリ
エーテルアミンと鎖延長剤と内部離型剤と触媒を
主成分とする活性水素含有組成物 (A 液)、イソ
シアナート (B 液) を高圧発泡機 (東邦機器 NR
-230) の原料タンクにそれぞれ仕込み、A 液 B 液
を高圧衝突混合後、平板型金型 (B 5 版、肉厚 3
mm) に注入した。

金型表面は注入前、DMF で洗浄した後、外部
離型剤 中京油脂製 D-186 ワックスをスプレー
で塗布した。

離型性試験は金型から 1 回の外部離型剤スプレー
塗布で下型から連続何回離型可能かを実際に検討
した。

成形品取り出し時の剛性は B 5 版の平板成形物
の一方を固定し、脱型 1 分後の垂れ下がり距離を
測定した。

塗装は次の条件でおこなった。

成形 1 時間後 120℃ で 30 分間ポストキュアし

た。ポストキュア後 1 時間室温で放置し、その
後 1,1,1-トリクロロエタン蒸気を用い、洗浄脱
脂した。その後サンプルにフレキセン-600 primer
を塗布、120℃ で 20 分間焼き付け、30 分間室温で
放冷後、フレキセン-105 (白) top coat を塗布、
120℃ で 30 分間焼き付けた。

評価

はじき ; 目視

密着性試験 ; JIS D0202 基盤目試験第一種

耐温水性試験 ; 40℃ の温水に 240 時間浸漬

外観目視

結果を表-1 に示す。

表-1

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
原 料	活性水素含有縮合物 ポリオール					
	E F	100	100	100	100	100
	顔料					
	C H	25	25	45	25	22
	I J					1.5 1.5
	内油溶剤					
	A B C D	9	9	8	9	1.5
物 性	触媒					
	スタンBL	0.15	0.15	—	0.15	0.15
	DABCO 33LV	0.15	0.15	—	0.15	0.15
	ポリイソシアネート					
	K L	61.3	61.3	108.4	61.3	65.6
	連続脱脂性 (回)	24	22	30+	20	30+
	脱脂時のたれ (cm)	9.5	10.8	3.5	14.0	10.5
塗 装 性	曲げ強度 (kg/cm ²)	1910	1900	5420	1980	1930
	引張強度 (kg/cm ²)	263	223	330	208	222
	引張伸び (%)	223	238	140	192	216
	ヒートサグ (mm)	10.2	11.1	3.6	14.5	11.2
塗 装 性	はじき	なし	—	—	—	あり
	耐水性試験 (落塗目試験)	100/100	—	—	—	—
	温水と高圧洗浄 (外観)	変化なし	—	—	—	—

(発明の効果)

実施例および比較例より明らかなごとく、本発明による12-ヒドロキシステアリン酸を基質とするエステル基含有縮合物を成形材料に加えることにより、製品の塗装性、機械的物性に影響を与ることなく連続脱脂性能が向上し生産性の向上に寄与し、本発明は産業上有用な発明であります。

特許出願人 三井重圧化学株式会社